

生ごみの超臨界水湿式酸化と酢酸の除去・利用に関する基礎研究

著者	金 放 鳴
号	2260
発行年	1998
URL	http://hdl.handle.net/10097/7533

氏 名	Jin Fang-ming 金 放 鳴
受 与 学 位	博士（工学）
学位受与年月日	平成11年3月25日
学位受与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）地球工学専攻
学 位 論 文 題 目	生ごみの超臨界水湿式酸化と酢酸の除去・利用に関する基礎研究
指 導 教 官	東北大学教授 榎本 兵治
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 榎本 兵治 東北大学教授 松岡 功 東北大学教授 梅津 良昭 高知大学教授 山崎 仲道

論文内容要旨

第1章 緒論

人類の様々な活動によって排出される廃棄物のうち可燃性の一般有機廃棄物は焼却処分されることが多い。しかし、なかでも生ごみは発熱量が低く、しかも水分を多量に含むため燃焼効率が悪い。そのため、熱の有効利用を図る場合でも利用効率は低い。

さらに、焼却処理では有害物質のダイオキシン、NO_x、SO_xなどを排出するなどの問題があり、焼却処理によって、地球環境の悪化という新たな問題の発生に拍車をかけることになっている。

このような背景のもとで、ごみ焼却が変革期を迎えることになった。今後のごみ処理システムの方向性として、環境保全ならびに資源・エネルギーの有効利用という面から、ごみから資源・エネルギーを最大限回収するシステムの構築と環境保全に積極的な役割を果たす廃棄物処理技術の開発が主流になると言われている。したがって、ごみ処理技術としては、これに呼応する形で新しい着想に基づく様々な処理技術の開発が望まれる。

本研究は、水の超臨界領域において、厨芥類廃棄物（生ごみ）を酸化解して熱エネルギーとして利用する新たな処理方法の開発のための基礎的知見を得ること、ならびに、反応中間生成物である酢酸の有効利用に関する基礎的知見を得ることを目的とした。

第2章 生ごみの超臨界水湿式酸化に関する基礎的検討

本章では、生ごみの主要構成要素である植物性および動物性生ごみの超臨界水湿式酸化解の難易、それらの種類による酸化分解反応の特徴および相違について知見を得るため、22種類の生ごみ試料について実験を行った。さらに、野菜類の人参、肉類の牛脂および魚類のトロを取り上げ、反応パラメーターが酸化解反応に及ぼす影響について検討した。その結果は以下に要約される。

- (1) 試料を構成する炭素を完全酸化するに要する理論酸素量を酸素供給率100%と定義した場合に、生ごみの完全酸化分解に必要な酸素供給率は、食物性生ごみの場合100%、動物性生ごみの場合150%である。
- (2) 植物性生ごみは酸化されやすく、種類による酸化分解のしやすさの相違はほとんどみられない。動物性生ごみ(魚を含む)も種類による酸化分解のしやすさに大きな相違はないが、脂肪は肉類（魚を含む）よりTOC分解率（炭素を基準

とした分解率)が低く、なかでも牛脂は最も酸化分解されにくい。

(3) 温度の上昇によって酸化分解反応は強く促進されるが、反応時間 10 分で TOC 分解率が 99%以上となる温度は、植物性生ごみの場合 400℃、魚を含めて動物性生ごみの場合 450℃であった。

(4) 残存有機物の酸化分解反応は温度の上昇により促進され、また過剰の酸素供給率によっても促進される。反応時間 10 分で TOC 分解率を 99.9%以上とするための反応条件は、人参の場合、温度 420℃では酸素供給率 200%また温度 450℃では酸素供給率 100%であり、牛脂の場合、温度 450℃では酸素供給率 200%また温度 470℃では酸素供給率 150%であった。

(5) すべての試料について、最後まで残存する中間有機生成物は酢酸である。

(6) 超臨界水密度の変化(0.3~0.5)が、TOC 分解率に及ぼす影響はみられなかった。

第 3 章 生ごみの超臨界水湿式酸化分解過程に関する考察

本章の実験では、熱容量の小さい小型反応器および溶融塩恒温槽と冷水を用いることにより、反応系を急速昇温・急速冷却させた。第 2 章の結果から種類による酸化分解のしやすさに相違がないことが明らかとなったことから、植物性生ごみの代表として人参を、また生ごみの中で難分解な動物性油脂として牛脂を取り上げ、反応時間および酸素供給率を変化させた実験結果から酸化分解過程について考察した。

植物性生ごみの酸化分解過程は、酢酸にまで分解される初期の過程と、生成した酢酸が分解される後期の過程に区分される。初期過程の反応速度は高く、反応温度 400℃では反応時間が 30 秒になると、少量のアセトアミドが残存するほかほとんどが酢酸にまで酸化される。この酢酸の酸化分解は過剰な酸素供給率により促進されるが、酸素供給率が 150%以上になるとこの分解促進効果は低下する。また、アセトアミドは加水分解が主要分解反応であり、酸素濃度の影響を受けない。

油脂はまず加水分解によってグリセリンと高級脂肪酸に分解される。この反応は分解過程の速度解析で無視できるほど速い。その後の酸化は高級脂肪酸が低級脂肪酸になる逐次反応の過程をとり、この過程でも酢酸を生成する。反応がさらに進行すると、脂肪酸のほとんどが酢酸にまで酸化され、酢酸は酸化分解され難いため蓄積する。分解反応の後期は酢酸の酸化分解となり、この過程で反応速度は低下する。

実処理において対象となる植物性生ごみ混合系および植物性生ごみと動物性生ごみ混合系では、分解過程・速度について、それぞれを単独に処理したときと大きな相違はない。

さらに、これらの反応過程に関する考察を基に得られたデータを解析し、速度式を求めた。高級脂肪酸が低級脂肪酸に逐次的に分解される牛脂の酸化分解の初期過程における反応は擬一次反応で表わせ、その活性化エネルギーは 37.3kJ/mol であった。また、酢酸の酸化分解反応も擬一次反応で表わせ、その活性化エネルギーは 106.5kJ/mol であった。

第 4 章 高級脂肪酸の酸化反応過程

本章では、飽和脂肪酸のステアリン酸および不飽和脂肪酸のオレイン酸を試料として取り上げ、油脂の加水分解によって生成する高級脂肪酸の酸化分解反応について考察した。

まず、ステアリン酸とオレイン酸の酸化分解性について、主な反応条件である温度、時間ならびに酸素供給率の影響を明らかにし、これらの結果から牛脂の酸化分解性についてもさらに考察した。その結果、ステアリン酸とオレイン酸の TOC 分解率と酢酸濃度の経時変化および酸素供給率による変化傾向は牛脂について得られている結果と同様であった。また、牛脂、ステアリン酸、オレイン酸の酸化分解速度について比較すると、速度が高い順にオレイン酸≧牛脂>ス

テアリン酸であり、中間生成物である酢酸の残存濃度は高い順にオレイン酸>牛脂>ステアリン酸であった。オレイン酸は二重結合を有するためステアリンより酸化分解しやすいが、酸化過程は同様である。

次に、高級脂肪酸の酸化反応過程を解明するため、GC-MS および ¹H-NMR により中間生成物を詳細に分析した。ステアリン酸については炭素数 18 以下の全ての脂肪酸を検出し、一方オレイン酸については炭素数 9 以上の脂肪酸はほとんど見られなかった。また、各種のケトン、アルデヒド、アルコールおよび環状エステル、ならびに α - β 炭素間に二重結合をもつ不飽和脂肪酸とアルキル基の末端に二重結合をもつ不飽和脂肪酸の生成が確認された。

さらに、これらの確認された中間生成物を基に、ラジカル反応機構を中心とした高級脂肪酸の酸化反応過程について考察した。高級脂肪酸の酸化には α 、 β および γ 炭素の酸化機構が存在し、また、アルキル基のカルボキシル基から離れた位置の α 炭素の酸化機構も存在することが分かった。高級脂肪酸の酸化過程は高級脂肪酸→ケト酸→ヒドロキシル酸→アルデヒド→ケトン→低級脂肪酸を繰り返すことによってより低級な脂肪酸へと分解されていく過程をとり、その過程でも酢酸と二酸化炭素が生成し、さらにギ酸あるいは酢酸にまで分解されて最後に二酸化炭素になる経路が推定された。

第5章 中間生成物の酢酸の利用と酢酸の除去

本章では、酢酸が比較的安定な中間生成物として生成されることを踏まえ、この残存する酢酸をカルシウム剤の添加により酢酸カルシウムとして除去する排水浄化法、およびその逆に、積極的に酢酸を生成させて酢酸カルシウムとして利用する方法について検討した。

まず、牛脂および人參を取り上げ、酢酸を大量に生成させる条件を明らかにした。牛脂と人參のいずれについても、酢酸濃度が最大になる反応条件が存在する。得られた酢酸の最大収率は、牛脂の場合、仕込み試料を基準とした炭素収率、重量収率、モル収率に換算してそれぞれ 8.6%、16.4% および 235% であった。人參の場合、仕込み試料を基準とした炭素収率および重量収率に換算してそれぞれ 13.0%、14.6% であった。

続いて、酢酸が大量に得られる条件の下、カルシウム剤の添加方法、反応温度、反応時間および酸素供給率などの条件を変化させ、効率的に酢酸カルシウムを得るための反応条件について検討した。水酸化カルシウムあるいは炭酸カルシウムを添加することにより、酢酸は容易に酢酸カルシウムに転換する。しかし、アセトールなどの残存有機不純物濃度が高いと、酢酸カルシウムの結晶化に障害が生じることが分かった。

また、カルシウム剤の添加による酢酸の除去状況に関しても検討した。牛脂、人參および牛脂と人參の混合系のいずれにおいても、残存酢酸濃度が高い場合は当量のカルシウム添加により残存酢酸の 97% 程度を酢酸カルシウムに転換し、同時に除去できる。また残存酢酸濃度が低い場合でも、カルシウムを過剰に添加することにより、残存酢酸をほぼ完全に除去できることが分かった。

以上の結果から、有機廃棄物の湿式酸化処理において酸化分解の程度を制御することによって酢酸を選択的に生成させ、カルシウム剤と反応させることで酢酸を酢酸カルシウムとして利用できる可能性が示された。また有機廃棄物の湿式酸化処理で残存する難分解な酢酸の除去のために、カルシウム剤の添加法は極めて効果が高いことが分かった。

第6章 結論

本研究で得られた結果を要約し、本論を総括した。

論文審査の結果の要旨

近年、廃棄物量の増加とその処理による地球環境への影響が深刻な社会問題となっており、資源循環システムの調和と環境保全に積極的な役割を果たす方向で、新しい着想に基づく処理技術の開発が望まれている。本論文は、環境調和型技術として期待される超臨界水湿式酸化によって、厨芥類廃棄物からのエネルギー回収と反応中間生成物である酢酸の有効利用を図る新たな処理方法の開発のための基礎的研究結果をまとめたものであり、全文6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第2章では、植物性・動物性生ごみの超臨界水湿式酸化分解性について基礎的知見を得るため22種類の生ごみ試料について実験を行い、植物性生ごみはより酸化分解されやすいこと、植物性・動物性生ごみのそれぞれについて種類による酸化分解の難易に大差がないことを明らかにし、また、すべての試料について、酢酸が最後まで残存する中間生成物であることを明らかにしている。これは、酢酸を選択的に生成させ得ることを示唆する重要な成果である。

第3章では、人参と牛脂を取り上げ、反応系を急速昇温・冷却させて実験を行い、その結果から、両試料とも分解過程は酢酸にまで酸化分解される高反応速度の初期過程と、生成した酢酸が酸化分解される低反応速度の後期過程に区分されることを明らかにするとともに、それらの分解反応速度式を得ている。さらに、実処理で重要となる混合生ごみの分解過程についても考察し、超臨界水湿式酸化（燃焼）によるエネルギー利用が可能であることを示している。

第4章では、高級脂肪酸の酸化分解反応過程を解明するため、ステアリン酸およびオレイン酸を試料として取り上げ、GC-MS および $^1\text{H-NMR}$ による詳細な分析で確認された中間生成物を基に、高級脂肪酸の湿式酸化反応過程について考察している。その結果、高級脂肪酸→ケトン酸→ヒドロキシ酸→アルデヒド→ケトン→低級脂肪酸を繰り返すことによって逐次的に低級脂肪酸へと分解され、またその過程でも酢酸と二酸化炭素が生成し、さらにギ酸あるいは酢酸にまで分解されて最後に二酸化炭素になることを推定するなど、重要な基礎知見を得ている。

第5章では、有機廃棄物からのエネルギー回収のための湿式燃焼において残存する難分解な低級脂肪酸を除去する排水浄化法として、石灰石等を使用する方法が極めて効果が高いことを明らかにしている。また、その逆に、酢酸を多量に生成させる反応条件について検討し、重量収率で15%以上の酢酸を選択的に生成させることが可能であることを明らかにするとともに、生成した酢酸を酢酸カルシウムとして資源化・利用する方法について考察している。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、有機廃棄物の新たな処理・利用方法の開発のため、厨芥類を燃料とする湿式燃焼に関して基礎的検討を行い、その基礎的反応条件を明らかにするとともにその反応過程の解明を図り、さらに、有機廃棄物から高転換率で酢酸を生成させ、資源化・利用する方法について検討したものであり、エネルギー資源工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。